

1/7/1

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

015517588 **Image available**

WPI Acc No: 2003-579735/200355

Production of thermoplastic resin for e.g. motor vehicle parts, comprises melt-kneading polyphenylene ether, aromatic/aliphatic hydrocarbon copolymer and unsaturated carboxylic acid (derivative) and a polyamide added part-way through

Patent Assignee: UBE IND LTD (UBEI)

Inventor: NAKAMURA K

Number of Countries: 028 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

EP 1241228	A1	20020918	EP 20025942	A	20020315	200355 B
------------	----	----------	-------------	---	----------	----------

JP 2002338804	A	20021127	JP 200269532	A	20020314	200355
---------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

US 20020198321	A1	20021226	US 200297385	A	20020315	200355
----------------	----	----------	--------------	---	----------	--------

US 6815488	B2	20041109	US 200297385	A	20020315	200474
------------	----	----------	--------------	---	----------	--------

EP 1241228	B1	20051019	EP 20025942	A	20020315	200569
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

DE 60206675	E	20060302	DE 206675	A	20020315	200618
-------------	---	----------	-----------	---	----------	--------

EP 20025942	A	20020315				
-------------	---	----------	--	--	--	--

Priority Applications (No Type Date): JP 200175265 A 20010316

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 1241228	A1	E	16	C08L-077/00	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

JP 2002338804	A	9	C08L-077/00	
---------------	---	---	-------------	--

US 20020198321	A1		C08F-008/00	
----------------	----	--	-------------	--

US 6815488	B2		C08K-003/34	
------------	----	--	-------------	--

EP 1241228	B1	E	C08L-077/00	
------------	----	---	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT SE

DE 60206675	E		C08L-077/00	Based on patent EP 1241228
-------------	---	--	-------------	----------------------------

Abstract (Basic): EP 1241228 A1

NOVELTY - Production of a thermoplastic resin composition, comprises melt-kneading specified amounts of a polyamide resin (major component), a polyphenylene ether resin, an aromatic vinyl compound/aliphatic hydrocarbon copolymer, an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid (derivative) and optionally a polyolefin resin. The polyamide is added part-way through the melt-kneading machine.

DETAILED DESCRIPTION - Production of a thermoplastic resin composition, comprises melt-kneading a resin composition containing:

(A) 40-90 parts by weight (pbw) of a polyamide resin;

(B) 5-50 pbw of a polyphenylene ether resin;

(C) 5-30 pbw of an aromatic vinyl compound/aliphatic hydrocarbon copolymer; and

(D) 0-30 pbw of a polyolefin resin (where (A)-(D)=100 pbw); and further containing

(E) 0.01-1.5 pbw of an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid (derivative) (per 100 pbw of (B)).

Components (B), (C) and (E) are added from an upstream side of a melt-kneading machine and component (A) is added part-way through the

TMTM(1)

BEST AVAILABLE COPY

melt-kneading machine.

USE - For motor vehicle parts or electric or electronic parts, especially for engines, transmissions, differential mechanism parts, chassis parts, exterior parts, interior parts, electrical equipment parts and electric/electronic parts of motor vehicles, two-wheelers etc.

ADVANTAGE - The composition has excellent mechanical properties, moldability, solvent resistance, low water absorptivity, dimensional stability, low specific gravity (i.e. lightweight) and a superior mold processability. The resin is produced at lost cost, without reducing the physical properties of resins produced by conventional techniques.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a schematic of the melt kneader used in the present invention, showing the addition of the resins.

Polyamide resin (A)

Polyphenylene ether resin (B)

Aromatic vinyl compound/aliphatic hydrocarbon copolymer (C)

Polyolefin resin (D)

pp; 16 DwgNo 1/4

Derwent Class: A18; A23; A25; A31; A85; A95

International Patent Class (Main): C08F-008/00; C08K-003/34; C08L-077/00

International Patent Class (Additional): C08J-003/21; C08J-003/22;

C08L-023/00; C08L-025/00; C08L-071/00; C08L-071/12; C08L-077/02;

C08L-077/06; C08L-033-00; C08L-077/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338804
(P2002-338804A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/21	CFG	C 0 8 J 3/21	4 J 0 0 2
3/22		3/22	
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-69532(P2002-69532)
(22) 出願日 平成14年3月14日 (2002. 3. 14)
(31) 優先権主張番号 特願2001-75265(P2001-75265)
(32) 優先日 平成13年3月16日 (2001. 3. 16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72) 発明者 中村 賢
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】機械的特性、成形性、耐溶剤性、低吸水性および寸法安定性に優れ、尚かつ低比重（軽量性）かつ成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体、及び (D) ポリオレフィン樹脂の合計100重量部に対し、前記成分 (A) が40～90重量部、前記成分 (B) が5～50重量部、前記成分

(C) が5～30重量部、及び前記成分 (D) が0～30重量部であり、さらに (E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が、前記成分 (B) 100重量部に対して0.01～1.5重量部である前記各成分を含有する樹脂組成物を熔融混練する過程において、前記成分 (B)、(C) 及び (E) を、190～220℃に設定した熔融混練機上流より添加し、前記成分 (A) を熔融混練機途中から添加することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体、及び(D) ポリオレフィン樹脂の合計100重量部に対し、前記成分(A)が40~90重量部、前記成分(B)が5~50重量部、前記成分

(C)が5~30重量部、及び前記成分(D)が0~30重量部であり、さらに(E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が、前記成分(B)100重量部に対して0.01~1.5重量部である前記各成分を含有する樹脂組成物を熔融混練する過程において、前記成分(B)、(C)及び(E)を、190~220℃に設定した熔融混練機上流より添加し、前記成分(A)を熔融混練機途中から添加することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】(A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体、及び(D) ポリオレフィン樹脂の合計100重量部に対し、前記成分(A)が40~90重量部、前記成分(B)が5~50重量部、前記成分

(C)が5~30重量部、及び前記成分(D)が1~30重量部であり、さらに(E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が、前記成分(B)100重量部に対して0.01~1.5重量部である前記各成分を含有する樹脂組成物を熔融混練する過程において、前記成分(B)、(C)及び(E)を、190~220℃に設定した熔融混練機上流より添加し、前記成分(A)を熔融混練機途中から添加することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】成分(A) ポリアミド樹脂が、脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸からなるか、またはラクタムもしくはアミノカルボン酸からなる脂肪族ポリアミド樹脂である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】成分(A) ポリアミド樹脂が、芳香族系モノマー成分を1成分含む部分芳香族共重合ポリアミド樹脂である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】成分(A) ポリアミド樹脂が、層状珪酸塩0.05~30重量%を含有するポリアミド樹脂である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】前記成分(A)がマトリックス相を形成する一方、前記成分(B)、(C)、(D)が成分(B)をシェル相とし、成分(C)を中間相とし、成分(D)をコア相とするコア-シェル型粒子構造の分散相を呈することを特徴とする請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性、成形

性、耐溶剤性、低吸水性および寸法安定性に優れ、尚かつ低比重(軽量性)かつ成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。これらの樹脂組成物は、自動車部品や電気電子部品の材料として使用される。

【0002】

【従来の技術】結晶性ポリアミド樹脂は、その強度、剛性が高いために、工業材料として広く用いられているが、吸水性が高く、それゆえに吸水による剛性低下や寸法安定性の低下等を生じることが知られている。またポリアリーレンエーテル、特にポリフェニレンエーテル樹脂は優れた耐熱性を有するエンジニアリング樹脂として知られているが、単独では耐衝撃性、耐溶剤性、成形流動性に劣るなどの問題点があることも知られている。

【0003】この両樹脂の欠点をおぎなうため、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とをブレンドすることは、特公昭45-997号、特公昭59-41663号公報にて提案され実用化されている。しかしこれらは、ポリフェニレンエーテルの耐衝撃性を改良するには至らず、この両樹脂にさらにゴム状成分を添加して衝撃性を付与する方法が、特開昭56-49753号、特開昭61-204262号公報等多数提案されている。しかし、これらの組成物は熔融粘性が高く成形加工時の流動性に劣ることから薄肉成形品には使用できない。

【0004】またポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂とは本質的に非相溶であるため、ポリフェニレンエーテル樹脂をポリアミド樹脂と反応せしめるよう、例えば特開昭56-49753号公報に開示されたごとく、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を添加するか、あらかじめ不飽和カルボン酸もしくはその誘導体で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を用いる特開昭59-66452号公報にて開示された技術が必要とある。しかしながら、ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸とをそれぞれ添加して組成物を製造する場合、ポリフェニレンエーテル樹脂の熔融粘性が高いため熔融混練時にポリフェニレンエーテルがせん断発熱によりゲル化し不飽和カルボン酸との適性な反応が行われず、ポリアミド樹脂マトリックス中にポリフェニレンエーテルを微細分散されることができない。またあらかじめ不飽和カルボン酸で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を用いる方法では、ポリフェニレンエーテルの変性とポリアミド樹脂との熔融混練を別々に行うためコストアップとなり使用が制限される。

【0005】これらポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂との混練組成物の製造方法として他にも、特開平4-372656号公報があるが、この方法においても当該組成物とするために夫々別々に熔融混練過程を経た後、さらにポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂との混練とあらためて行う方法であり、課題の解決には至っていない。

【0006】本発明の出願人は、特開平9-31324

号にて機械的強度、耐熱性、成形加工性、寸法安定性等に優れたポリアミド樹脂、あらかじめ不飽和カルボン酸で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂、芳香族ビニル化合物-脂肪酸炭化水素共重合体とポリプロピレン系樹脂とのコアシェル構造を有する組成物を開示しているが、前述の通り、ポリフェニレンエーテルの変性とポリアミド樹脂との熔融混練を別々に行うためコストアップとなり使用が制限される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術の問題点を解消しようとするものであり、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂との熔融混練組成物を製造するにあたり、機械的強度や加工性、寸法安定性等の従来技術で確立された性能を低下させることなく、工業的に低コストで優れた性能の樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの問題を解決するために鋭意検討した結果、特定割合のポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、芳香族ビニル化合物-脂肪酸炭化水素共重合体、ポリオレフィン系樹脂とを配合してなる組成物において、熔融混練機の上流からポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル化合物-脂肪酸炭化水素共重合体と不飽和カルボン酸またはその誘導体とを添加し、熔融混練機途中からポリアミド樹脂を添加した組成物が目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明は、(A) ポリアミド樹脂、

(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪酸炭化水素共重合体、及び(D) ポリオレフィン樹脂の合計100重量部に対し、前記成分

(A) が40～90重量部、前記成分(B) が5～50重量部、前記成分(C) が5～30重量部、及び前記成分(D) が0～30重量部であり、さらに(E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が、前記成分

(B) 100重量部に対して0.01～1.5重量部である前記各成分を含有する樹脂組成物を熔融混練する過程において、前記成分(B)、(C) 及び(E) を、190～220℃に設定した熔融混練機上流より添加し、前記成分(A) を熔融混練機途中から添加することと特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明において使用される(A) ポリアミド樹脂は、脂肪酸ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸からなるか、またはラクタムもしくはアミノカルボン酸からなる脂肪酸ポリアミド樹脂、もしくは芳香族系モノマー成分を1成分含む部分芳香族共重合ポリアミド樹脂である。

【0011】脂肪酸ポリアミド樹脂のモノマー成分としては、炭素数4～12の脂肪酸ジアミンと炭素数6～1

2の脂肪酸ジカルボン酸か炭素数6～12のラクタム類もしくは炭素数6～12のアミノカルボン酸である。脂肪酸ジアミンの具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられ。脂肪酸ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、ヘプタンジカルボン酸、オクタンジカルボン酸、ノナンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等が挙げられ。好ましい脂肪酸ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸の組合せは、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩である。ラクタムの具体例としては、 α -ピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、 ϵ -エナントラクタム等が挙げられ、アミノカブロン酸の具体例としては、6-アミノカブロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられるが、6-アミノカブロン酸、12-アミノドデカン酸、 ϵ -カプロラクタム、ラウロラクタムが好ましい。脂肪酸ポリアミド形成モノマーは、1成分単独だけでなく2成分以上を混合して使用することもできる。

【0012】これらモノマー成分から形成される脂肪酸ポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン116が挙げられ、これらはホモポリマーでも2種以上のコポリマーでも良い。

【0013】芳香族系モノマー成分を1成分含む結晶性部分芳香族共重合ポリアミド樹脂とは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分などの芳香族系モノマー成分を1成分含む共重合ポリアミドである。好ましくは、芳香族系モノマー成分を1成分含む、融点が260℃以上320℃未満の結晶性部分芳香族共重合ポリアミド樹脂であり、より好ましくは、芳香族系モノマー成分を1成分含む、融点が290℃以上316℃未満の結晶性部分芳香族共重合ポリアミド樹脂である。芳香族系モノマー成分を1成分含む好ましい結晶性部分芳香族共重合ポリアミド樹脂の組み合わせとしては、脂肪酸ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸の等モル塩、脂肪酸ジアミンと芳香族ジカルボン酸の等モル塩および/または脂肪酸ポリアミド形成モノマーからなる結晶性共重合ポリアミドである。

【0014】ここで脂肪酸ジアミンとは炭素数4～12の脂肪酸ジアミンであり、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。脂肪酸ジカルボン酸とは炭素数が6～12の脂肪酸ジカルボン酸であり、アジピン酸、ヘプタンジカルボン酸、オクタンジカルボン酸、ノナンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等が挙げられる。好ましい組み合わ

10

20

30

40

50

せは、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩である。

【0015】芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、好ましい組み合わせは、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の等モル塩である。

【0016】脂肪族形成モノマーとしては、炭素数 6～12 のアミノカルボン酸および炭素数 6～12 のラクタム類であり、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、 α -ピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、ラウロラクタム、 ϵ -エナントラクタム等が挙げられるが、6-アミノカプロン酸、12-アミノドデカン酸、 ϵ -カプロラクタム、ラウロラクタムが好ましい。脂肪族ポリアミド形成モノマーは、1成分単独だけでなく2成分以上を混合して使用することもできる。

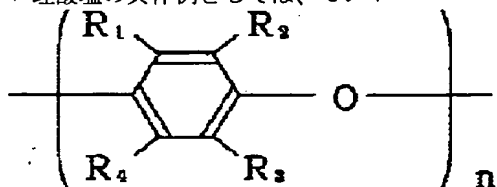
【0017】これらの使用量は、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 30～70 重量%、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の等モル塩 70～30 重量%、脂肪族ポリアミド形成モノマー 0～15 重量%であり、好ましくは、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 35～55 重量%、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の等モル塩 65～45 重量%、脂肪族ポリアミド形成モノマー 0～10 重量%である。

【0018】本発明における結晶性ポリアミド樹脂の重合度には特に制限はないが、ポリマー 1 g を 9.6% 濃硫酸 100 ml に溶解し、25℃で測定した相対粘度が

1. 8～5.0 であることが好ましく、より好ましくは
2. 0～3.0 である。相対粘度が上記数値の上限より高い場合、加工性を著しく損ない、上記下限より低い場合、機械的強度が低下するため好ましくない。

【0019】本発明においては、(A) ポリアミド樹脂が、層状珪酸塩 0.05～30 重量%を含有することもできる。層状珪酸塩としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層で構成される層状フィロ珪酸塩等を挙げることができる。

【0020】層状フィロ珪酸塩の具体例としては、モン*



【0025】(ただし式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基ならびにハロゲン原子とフェニル環との間に少なくとも 2 個の炭素原子を有するハロアルキル基およびハロアルコキシ基でかつ第 3 級 α -炭素を含まないものから選んだ一価置換基を示し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は互いに同じでも異なってもよく、また n は重合度を表す整数である) で表され

* モリロナイト、サボナイト、パイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、ハロサイトなどを挙げるができる。これらは天然物でも、合成物でもよい。これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。

【0021】前記層状珪酸塩は成分 (A) ポリアミド樹脂に均一に分散された状態であることが望ましい。層状珪酸塩が均一に分散された状態とは、一辺の長さが 0.002～1 μm で、厚さが 6～20 Å の層状珪酸塩がポリアミド樹脂中に分散させた際、それぞれが平均 20 Å 以上の層間距離を保ち、均一に分散されていることである。ここで層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間距離を言い、均一に分散するとは、層状珪酸塩の平板が、平均的に 5 層以下で重なった多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムに混在した状態で、その 50 重量%以上が、好ましくは 70 重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。

【0022】層状珪酸塩が多層状粘土鉱物である場合には、ジオクタデシルアミン、フェニレンジアミンのようなアミン、4-アミノ- n -酪酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノ酸または ϵ -カプロラクタムのようなラクタム類の膨潤化剤と接触させて、予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、重合して均一に分散させることもできる。また、膨潤化剤を用い、予め層間を 20 Å 以上に拡げて、これをポリアミド樹脂もしくはこれを含む樹脂と熔融混合して均一に分散させる方法によってもよい。

【0023】層状珪酸塩の配合量はポリアミド樹脂 100 重量部に対して、0.05～30 重量部、好ましくは 0.5～10 重量部、より好ましくは 1～5 重量部である。層状珪酸塩の配合量は、その目的に応じて変更できるが特に 30 重量部を超えると衝撃強度を極端に低下させるために好ましくない。

【0024】本発明で用いられる (B) ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式 (I)

【化 1】

(I)

るポリフェニレンエーテル (以下「PPE」と略記する) である。

【0026】具体的には、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン) エーテルなどが挙げられる。

【0027】本発明で用いる (C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体は、水添または非水添スチレン・ブタジエン共重合体、あるいは水添または非水添スチレン・イソプレン共重合体である。そして水添または非水添スチレン・ブタジエン共重合体としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、またはスチレン・ブタジエンランダム共重合体の水素添加物が使用される。また、水添または非水添のスチレン・イソプレン共重合体としては、スチレン・イソプレンブロック共重合体または、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水素添加物が使用される。

【0028】上記水添スチレン・ブタジエン共重合体もしくは水添スチレン・イソプレン共重合体は、既知の方法たとえば、米国特許第3431323号明細書に記載の方法で水素添加することによって得られるもの、あるいは市販のものから適宜選んで使用することができる。

【0029】本発明で用いられる (D) ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン系樹脂、例えば、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1, 4-ヘキサジエン共重合体などが挙げられる。本発明では、これらの中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体を好ましく用いられる。

【0030】本発明では、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂との相溶化に用いる変性材として

(E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体を用いる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クエン酸などが挙げられる。またこれらの誘導体としては、例えば酸ハラミド、アミド、イミド、無水物、塩およびエステルなどが挙げられ、マレイン酸、イタコン酸、これらの無水物を好ましく用いられる。

【0031】本発明における各成分の好ましい配合割合は、(A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体、(D) ポリオレフィン系樹脂の合計100重量部に対し、成分(A) ポリアミド樹脂40~90重量部、好ましくは50~80重量部、成分(B) ポリフェニレンエーテル樹脂5~50重量部、好ましくは5~40重量部、成分(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体5~30重量部、好ましくは5~20重量部、成分(D) ポリオレフィン樹脂0~30重量部、好ましくは1~30重量部、特に好ましくは、5~15重量部である。また、成分(E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体は、成分(B) ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対して、0.01~1.5重量部であり、好ましくは、0.1~1.0重量部である。

【0032】本発明においては、前記成分(A) がマト

リックス相を形成する一方、前記成分(B)、(C)、(D) が成分(B) をシェル相とし、成分(C) を中間相とし、成分(D) をコア相とするコア-シェル型粒子構造の分散相を呈する。また、成分(D) を用いない場合は、前記成分(A) がマトリックス相を形成する一方、前記成分(B)、(C) が成分(B) をシェル相とし、成分(C) をコア相とするコア-シェル型粒子構造の分散相を呈する。

【0033】次に、本発明を特徴づける製造方法について説明する。本発明の組成物は、熔融混練において製造されるが、好ましい熔融混練機としては一軸あるいは二軸押出機、バンバリーミキサー等が挙げられ、二軸押出機が好ましい。しかし勿論後述する各条件が満足されれば、熔融混練機の種類は限定されない。

【0034】本発明では、当該組成物の熔融混練を行う際、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂と(E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体、(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体とを190℃~220℃に設定した熔融混練機上流部で混練する。その後、同一混練機途中から(A) ポリアミド樹脂をフィードし上流よりフィードされた(B) ポリフェニレンエーテル樹脂らと混練する。この際、(A) ポリアミド樹脂をフィードした以降の混練機温度は、使用するポリアミドの種類によって異なるが、240℃から350℃程度に設定される。この際、場合によって用いられる(D) ポリオレフィン樹脂は、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂らと同様に熔融混練機上流からフィードしても、

(A) ポリアミド樹脂と同様に途中からフィードしても本発明の特徴を損なうことはない。

【0035】本発明で用いる熔融混練機としては、スクリーンの長さ(L)とスクリーンの径(D)との関係が、 $L/D=30$ 以上であることが好ましい。また、混練機上流から(A) ポリアミド樹脂をフィードする地点までのスクリーンの長さ(L_1)とそこからノズルヘッドまでのスクリーンの長さ(L_2)の関係が、 $L_1/D=10$ 以上、 $L_2/D=10$ 以上であることが好ましい。これらの値が小さいと、混練のための十分な距離が足りないため、物性低下や分散不良を引き起こす。本発明における熔融混練機のその他の条件、例えば回転数等は特に限定されない。

【0036】本発明の製造方法で作られた樹脂組成物は、そのままでも自動車用や電気・電子部品の材料として使用できるが、その目的を損なわない範囲で耐熱剤、耐候剤、結晶核剤、結晶化促進剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、着色剤等の機能性付与剤を用いることができる。

【0037】具体的には、耐熱剤としては、ヒンダードフェノール類、ホスファイト類、チオエーテル類、ハロゲン化銅などが挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。耐候剤としては、ヒンダードアミン類

10

20

30

40

50

やサリシレート類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。結晶核剤としては、タルク、クレーなどの無機フィラー類や脂肪酸金属塩等の有機結晶核剤などが挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。結晶化促進剤としては、低分子量ポリアミド、高級脂肪酸類、高級脂肪酸エステル類や高級脂肪酸アルコール類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。離型剤としては、脂肪酸金属塩類、脂肪酸アミド類や各種ワックス類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。帯電防止剤としては、脂肪族アルコール類、脂肪族アルコールエステル類や高級脂肪酸エステル類が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。難燃剤としては、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、リン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンジアヌレート、硝酸カリウム、臭素化エポキシ化合物、臭素化ポリカーボネート化合物、臭素化ポリスチレン化合物、テトラブロモベンジルポリアクリレート、トリブロモフェノール重縮合物、ポリブロモビフェニルエーテル類や塩素系難燃剤が挙げられ、単独またはこれらを組み合わせて使用できる。

【0038】本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂組成物を加えることができる。ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂等の汎用樹脂材料、本発明に用いられる(A)以外の脂肪族ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、その他高耐熱樹脂が挙げられる。

【0039】本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、無機および有機の繊維状充填材、球状充填材、板状充填材が使用できる。使用できるものとしては、ガラス繊維、カーボン繊維、ステンレス繊維等の繊維状強化材、タルク、マイカ、モンモリロナイト等の板状充填材、ワラストナイト等のウイスキー状充填材、ガラスビーズ等の球状充填材等が挙げられる。

【0040】これらの耐熱剤、耐候剤、結晶核剤、結晶化促進剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、着色剤等の機能性付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、強化材の配合方法は、本発明の目的を損なわなければ特に限定されない。

【0041】本発明の組成物は、自動車、2輪車などのエンジン、トランスミッション、デファレンシャル機構部品、シャーシ部品、外装部品、内装部品や電装部品、電気・電子部品等に使用でき、特にボンネット、フェンダー、グリル、ガーニッシュ、ホイールキャップ等の外装部品に使用した場合その優れた性能を発揮する。

【0042】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるもので

はない。なお、実施例および比較例における成形品の物性測定は次のように行った。

【0043】〔物性評価〕

(機械的特性評価) 次の項目条件にて評価を行った。評価はすべて乾燥状態で行った。

(1) 引張り強さ及び伸び: ASTM D638に従い、厚み3.2mmの1号試験片を用いて引張り速度毎分5mmで行った。

(2) 曲げ強さ及び曲げ弾性率: ASTM D790に従い、厚み3.2mmの短冊状試験片を用いて3点曲げ試験を行った。

(3) 衝撃強さ: ASTM D256に従い、厚み3.2mmの短冊状試験片を用いて後加工でノッチをつけてアイゾット衝撃試験装置で評価した。

(4) 荷重たわみ温度: ASTM D648に従い、厚み12.7mmの短冊状試験片を用いて、荷重455KPaにて行った。

【0044】(成形性評価)

(5) 流動長: 幅12.5mm、厚み1mmの棒流動長測定用スパイラル金型を用い、住友重機製SG75射出成形機で射出圧力50MPa、樹脂温度280℃、金型温度80℃での流動長を測定した。

【0045】(分散状態の確認) 透過型電子顕微鏡にて分散性の確認を行った。染色は4酸化ルテニウムとオスミウム酸で行った。

【0046】また、以下の各実施例および比較例における原材料は下記のものを使用した。

成分(A) ポリアミド樹脂

ポリアミドA; 数平均分子量15000のポリアミド6樹脂(宇部興産(株)製1015B)

ポリアミドB; 一単位の一辺が0.002~1μm、厚みが6~20Åで、それぞれが平均的に20Å以上の層間距離を保って均一に分散された層状珪酸塩2重量%を含有した数平均分子量15000のポリアミド6樹脂(宇部興産(株)製1015C2)

ポリアミドC; 数平均分子量が20000のポリアミド66樹脂(宇部興産(株)製2020B)

成分(B) ポリフェニレンエーテル樹脂

PPE①; 25℃クロロホルム溶液中における相対粘度が0.45であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)樹脂

PPE②; PPE①のポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸とを280℃で熔融混練した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂(前もって作成した赤外吸収スペクトルの検量線より求めた無水マレイン酸量が0.2%のもの)成分(C) 芳香族ビニル化合物-脂肪族炭化水素共重合体

①水添スチレン-イソブレンブロック共重合体(以下SEPS①と略記; クラレ製セプトン2104)

成分(D) ポリオレフィン系樹脂

①230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが0.8g/10分、ホモポリプロピレン樹脂(PP①と略記)成分(D)α、β-不飽和カルボン酸

①無水マレイン酸(試薬特級;以下MAHと略記)

【0047】実施例1

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA55重量部、PPE①25重量部、SEPS①15重量部、PP①5重量部、MAH0.2重量部を用いる。日本製鋼所製の同方向2軸押出機TEX44HCTを用い、バレルC1より所定量あらかじめ混合したPPE①、MAH、SEPS①を投入し、バレルC6よりあらかじめ混合したポリアミドAとPP①とを投入した。バレル温度はC1~C5を200℃、C6よりノズルヘッドまでを260℃、スクリュウ回転数は150rpm、合計吐出量は40kg/hrで所定の組成物を熔融混練し、ペレット化した。得られた組成物ペレットを110℃で12時間真空下で乾燥された後、住友重機SG75射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃、射出率70cc/secの条件でそれぞれの試験片に射出成形した。こうして得られた試料を前述の方法にて機械的強度、分散状態を確認した。結果を表1に示す。

【0048】実施例2、3

ポリアミドAの代わりにポリアミドBまたはポリアミドCを用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。結果および組成を表1に示す。

【0049】実施例4

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA75重量部、PPE①5重量部、SEPS①10重量部、PP①10重量部、MAH0.04重量部を用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。

【0050】実施例5

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA45重量部、PPE①40重量部、SEPS①10重量部、PP①5重量部、MAH0.4重量部を用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。

【0051】比較例1

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA55重量部、PPE①25重量部、SEPS①15重量部、PP①5重量部、MAH0.2重量部を用いる。日

本製鋼所製の同方向2軸押出機TEX44HCTを用い、バレルC1より所定量あらかじめ混合したPPE①、MAHを投入し、バレルC6よりあらかじめ混合したポリアミドA、SEPS①およびPP①を投入し以外は実施例1と同様に試験を行った。

【0052】比較例2

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA55重量部、PPE①25重量部、SEPS①15重量部、PP①5重量部、MAH0.2重量部を用いる。日本製鋼所製の同方向2軸押出機TEX44HCTを用い、バレルC1より所定量あらかじめ混合した成分全てを投入した。バレル温度はC1~よりノズルヘッドまでを260℃、スクリュウ回転数は150rpm、合計吐出量は40kg/hrで所定の組成物を熔融混練し、ペレット化した以外は実施例1と同様に試験を行った。

【0053】比較例3

ポリアミドAの代わりにポリアミドCを用いた以外は比較例1と同様に試験を行った。

【0054】比較例4

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA55重量部、PPE②25重量部、SEPS①15重量部、PP①5重量部を用いた以外は比較例2と同様に試験を行った。

【0055】比較例5

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、MAHを用いなかった以外は実施例1と同様に試験を行った。

【0056】比較例6

熱可塑性樹脂組成物の構成成分として、ポリアミドA55重量部、PPE①25重量部、SEPS①15重量部、PP①5重量部、MAH0.2重量部を用いる。日本製鋼所製の同方向2軸押出機TEX44HCTを用い、バレルC1より所定量あらかじめ混合したPPE①、MAH、SEPS①を投入し、バレルC6よりあらかじめ混合したポリアミドAとPP①を投入した。バレル温度はC1~よりノズルヘッドまでを260℃、スクリュウ回転数は150rpm、合計吐出量は40kg/hrで所定の組成物を熔融混練し、ペレット化した以外は実施例1と同様に試験を行った。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリマA(重量部)	55			75	45
ポリマB(重量部)		55			
ポリマC(重量部)			55		
PPE①(重量部)	25	25	25	5	40
PPE②(重量部)					
SEPS(重量部)	15	15	15	10	10
PP(重量部)	5	5	5	10	5
MAH(重量部)	0.2	0.2	0.2	0.04	0.4
引張り降伏強さ MPa	55	67	60	65	65
引張り破断伸び %	200	140	65	200	160
曲げ強さ MPa	85	93	90	95	98
曲げ弾性率 MPa	2,200	2,400	2,300	2,000	2,400
Izod衝撃強さ J/m	320	190	200	250	300
DTUL °C	160	175	180	140	170
流動性 mm	100	95	80	110	80

【0058】

* * 【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリマA(重量部)	55	55		55	55	55
ポリマB(重量部)						
ポリマC(重量部)			55			
PPE①(重量部)	25	25	25		25	25
PPE②(重量部)				25		
SEPS(重量部)	15	15	15	15	15	15
PP(重量部)	5	5	5	5	5	5
MAH(重量部)	0.2	0.2	0.2	—	—	0.2
引張り降伏強さ MPa	55	59	60	60	55	57
引張り破断伸び %	5	20	4	100	4	5.5
曲げ強さ MPa	88	90	90	80	97	90
曲げ弾性率 MPa	2,100	2,200	2,400	2,100	2,200	2,400
Izod衝撃強さ J/m	30	80	25	180	33	41
DTUL °C	140	150	160	140	143	165
流動性 mm	61	73	110	77	81	57

【0059】

【発明の効果】以上のごとく、本発明の製造方法をもって作成された組成物は良好な機械的性質、耐熱性、衝撃性のバランスに優れ、自動車部品、電気・電子部品、機械部品等の幅広い分野に使用することができる。

【0060】

【図面の簡単な説明】

※【図1】図1は、実施例1で得られた試料の分散状態を示す図面に代える透過型電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は、比較例1で得られた試料の分散状態を示す図面に代える透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、比較例5で得られた試料の分散状態を示す図面に代える透過型電子顕微鏡写真である。

40

※

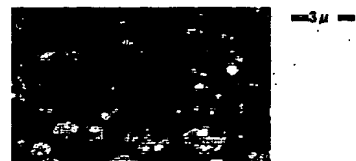
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	
71/12		71/12	
//(C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 33:00	
33:00)			

F ターム (参考) 4F070 AA08 AA12 AA37 AA52 AA54
AB01 AB08 AB11 AC22 AD01
FA03 FA15 FA17 FB03 FB06
FB07 FB08 FC06
4J002 AC083 AC113 BB004 BB024
BB054 BB114 BB154 BG015
BH025 BP013 CH07X CL00W
CL01W CL03W DJ006 DJ036
FD010 FD130 GN00 GQ00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.